



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Pat ntschrift
⑩ DE 42 14 383 C 1

⑤① Int. Cl.⁵:
F 16 L 9/12
F 16 L 11/04
B 32 B 1/08
// B60K 15/01, F01M
11/02

DE 42 14 383 C 1

⑳ Aktenzeichen: P 42 14 383.7-24
㉑ Anmeldetag: 30. 4. 92
㉒ Offenlegungstag: —
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 16. 9. 93

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉔ Patentinhaber:
Ems-Inventa AG, Zürich, CH

㉕ Vertreter:
Daufel, P., Dipl.-Wirtsch.-Ing.Dr.rer.nat.; Hertel, W.,
Dipl.-Phys., Pat.-Anwälte, 80331 München

㉖ Erfinder:
Stoepplmann, Georg, Dr.rer.nat., Bonaduz, CH;
Zeh, Bernhard, Trimmis, CH

㉗ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 38 27 092 C1
DE 38 21 723 C1
DE 35 10 395 C2
EP 04 28 834 A2

Kunststoffe unhd Elastomere in der Praxis, Verlag
W. Kohlhammer, Stuttgart, Berlin, Köln, Mainz 1985;

㉘ Schlauch- oder Rohrleitung aus mehreren Polymerschichten

㉙ Mehrschicht-Polymer-Schlauch- oder Rohrleitung mit
Barrierewirkung indem sie mindestens eine Barrierschicht
aus Polyester enthält.

DE 42 14 383 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Schlauch- oder Rohrleitung für gasförmige oder flüssige Medien, die aus mehreren Polymerschichten besteht und eine verbesserte Barrierewirkung zeigt.

5 Rohrleitungen und flexible Schläuche aus Polymeren sind bekannt und werden immer häufiger für Kühl- und Bremsflüssigkeiten und als Kraftstoffleitungen verwendet.

Insbesondere gehören Kraftstoffleitungen aus Polyamid, speziell aus Polyamid 11 oder Polyamid 12, zum Stand der Technik, der in dem Buch "Kunststoffe und Elastomere in der Praxis", Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart-Berlin-Köln-Mainz (1985), beispielhaft behandelt wird.

10 Ein Nachteil dieser Polymer-Rohrleitungen besteht darin, daß eine beträchtliche Permeation der gebräuchlichen Kraftstoffe durch ihre Wandungen stattfindet, die im Hinblick auf die in den letzten Jahren aufgekommenen Umweltschutz- und Sicherheitsüberlegungen unerwünscht hoch ist.

Ein weiterer Nachteil bei solchen Rohrleitungen besteht in einem beträchtlichen Aufnahmevermögen der Polymere für einzelne Bestandteile der Kraftstoffe, was zu Quellvorgängen und somit zu Längenänderungen der Rohrleitungen führt.

Es wurden deshalb Entwicklungen durchgeführt, um die aus einer einzigen homogenen Schicht Polyamid 11 oder Polyamid 12 bestehenden sogenannten Monorohre zu verbessern. Eine Möglichkeit besteht in dem Übergang zu Polymer-Mehrschichtrohren mit speziellen Barriere-Schichten aus Polymeren.

Aus den DE 35 10 395 C2, DE 38 27 092 C1 und EP 04 28 834 A2 sind Kraftstoffleitungen bekannt, bei denen 20 Ethylen/Vinylalkohol-Copolymere als Barrierschichten vorgesehen sind.

Ethylen/Vinylalkohol-Copolymere mit den geforderten Barriereigenschaften sind bekannt als außerordentlich brüchige Polymere mit nur sehr geringer Reißdehnung. Diese Polymere können daher auch nur in geringen Schichtdicken verwendet werden. Darüber hinaus sind diese Polymere bei der Verarbeitung im Extrusionsprozeß und im speziellen bei der Coextrusion mit thermoplastischen Polymeren bei Verarbeitungstemperaturen 25 über 200°C nicht thermostabil. Bei diesen Temperaturen erfolgt eine Vernetzung des Polymeren, was zu Gelteilbildung führt. In Folien, für welche diese Ethylen/Vinylalkohol-Copolymere entwickelt wurden, kann eine Gelteilbildung sofort erkannt werden und führt aus optischen und ästhetischen Gründen zur Aussonderung. Bei dickwandigen Rohren mit eingefärbten Polymeren sind Gelteile jedoch nicht sichtbar, aber qualitätsmindernd. Damit stellen sich außerordentlich hohe Anforderungen an die Qualitätssicherung.

30 In der DE 38 21 723 C1 wird als Lösung ein Dreischichtrohr vorgeschlagen mit einer rohrinnenseitigen, geschlossenen Beschichtung aus Polyolefin und äußeren Schutzschichten aus Polyamid. Aus Literatur und Permeationsmessungen ist bekannt, daß Polyolefine eine gute Barriere gegen Alkohole und Polyamide eine gute Barriere gegen Kohlenwasserstoffe bilden. Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge sind aber häufig Gemische aus Kohlenwasserstoffen und Alkoholen.

35 Die beiliegenden Fig. 1 bis 3 zeigen, daß Barrierewerte der Einzelkomponenten nicht auf Gemische übertragen werden können und das Permeationsproblem somit nicht zufriedenstellend durch einen Mehrschichtaufbau, in dem einzelne Polymere eine gute Barrierewirkung gegen einzelne Kraftstoffkomponenten haben, gelöst werden kann.

DE 38 27 092 C1 schützt ein coextrudiertes Mehrschicht-Rohr aus Polymeren, das durch eine außen aufgebrachte Polyester-Schutzschicht thermisch kurzzeitig bis 180°C belastbar wird.

Damit wird die Barrierewirkung der erfindungsgemäßen Mehrschicht-Leitung mit einer Polyester Mittel-/Zwischenschicht nicht nahegelegt.

Aus den USA sind Entwicklungen bekannt, bei welchen Fluorpolymere als Barrierschicht zum Einsatz kommen sollen. Diese Polymere sind nicht nur sehr teuer, sondern auch schwer zu verarbeiten, schwer zu 45 entsorgen und zeigen in der Coextrusionsverarbeitung nur geringe Verbundhaftung.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, eine Schlauch- oder Rohrleitung vorzuschlagen, die eine für die heutigen Umweltschutz- und Sicherheitsbestimmungen ausreichend geringe Permeation zeigt, ohne die vorstehend geschilderten Nachteile aufzuweisen.

50 Diese Aufgabe wird durch eine Mehrschicht-Polymer-Schlauch- oder Rohrleitung mit Barrierewirkung gemäß den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

Sie wird speziell gelöst durch eine Mehrschicht-Polymer-Schlauch- oder Rohrleitung, die mindestens eine Barrierschicht aus einem oder mehreren der Polyester nach Anspruch 2 enthält.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß Polyester ausgezeichnete Sperreigenschaften gegen Motorkraftstoffe besitzen. Diese Sperrwirkung ist sowohl gegen reine Kohlenwasserstoffe als auch Alkohol und zugleich 55 gegen ihre Gemische, wobei der Alkoholanteil über einen weiteren Konzentrationsbereich variieren kann, unerwartet hoch.

Als Polyester im erfindungsgemäßen Sinn kommen beispielsweise Polyethylterephthalat (PET), Polybutylterephthalat (PBT) oder Polyethylenaphthalat (PEN) in Frage. Neben der Terephthalsäure eignet sich auch die Isophthalsäure als polyesterbildender Baustein. Auch Blockcopolyetherester mit Polyetherweichsegmenten 60 können verwendet werden.

Die geringere Hydrolysebeständigkeit von Polyester im Vergleich zu dem nach dem Stand der Technik für Kraftstoffleitungen eingesetztem PA 11 oder PA 12 kann durch die erfindungsgemäßen Mehrschicht-Leitungen ausgeglichen werden. Ebenso kann die tiefere Schlagzähigkeit von PET oder PBT, durch die ein unmodifiziertes PBT-Rohr beispielsweise den Kälteschlagtest nach SAE J 844 nicht besteht, in einem erfindungsgemäßen Mehrschichtrohr vermieden werden, indem mindestens eine Barrierschicht auf Polyesterbasis mindestens eine Schutzschicht aus Polyamid besitzt.

Da die Haftung zwischen Polyester und Polyamiden häufig unzureichend ist, werden in vorteilhafter Weise Haftvermittlerschichten vorgesehen. Als Haftvermittler eignen sich thermoplastisch verarbeitbare Polymere,

welche im thermodynamischen Sinne eine zumindest teilweise Verträglichkeit zu Polyestern und Polyamiden aufweisen. Besonders geeignet sind Polyurethane, wobei sowohl Polyether- als auch Polyesterurethane vorteilhaft sind. Ebenso können Polyamidelastomere wie Polyetherpolyamide, Polyetheresterpolyamide oder Polyetherestertherpolyamide verwendet werden.

Weitere mögliche Haftvermittler sind solche Polymere, welche funktionelle Gruppen tragen, die mit Polyestern und Polyamiden reagieren. Hierzu gehören mit Maleinsäureanhydrid (MSA) gepfropfte Polyolefine, wie Polyethylen, Polypropylen, mit MSA gepfropfte Copolyolefine, w. Z. Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymere oder Styrol-Ethylen-Cobutyl-Styrol-Blockcopolymere (Kraton G, Firma Shell). Neben MSA können auch Dibutylmaleat oder Acrylsäure als Pfropfkomponente benutzt werden. Auch mit Epoxidgruppen funktionalisierte Polymere sind wirksame Haftvermittler, wobei die Kombination mit den oben erwähnten reaktiven Gruppen möglich ist.

Die Schutzschichten der erfindungsgemäßen Schlauch- oder Rohrleitung bestehen bevorzugt aus Polyamid.

Als Polyamide werden vorteilhaft Polykondensate aus aliphatischen Lactamen oder ω -Aminocarbonsäuren mit 4 bis 44 Kohlenstoffatomen oder solche aus aromatischen ω -Aminosäuren mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen eingesetzt.

In gleicher Weise geeignet sind Kondensate aus mindestens einem Diamin und mindestens einer Dicarbonsäure mit jeweils 2 bis 44 Kohlenstoffatomen. Beispiele für solche Diamine sind Ethylendiamin, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,10-Diaminodecan, 1,12-Diaminododecan, meta- und para-Xylylendiamin Cyclohexyldimethylamin, Bis-(p-aminocyclohexyl)-methan und seine Niedrigalkylderivate. Beispiele für Dicarbonsäuren sind Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Kork-, Azelain- und Sebacinsäure, Dodecandicarbonsäure, 1,6-Cyclohexandicarbonsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure und Naphthalindicarbonsäure. Dabei sind die Homo- und Copolyamide auf Basis PA6, PA11, PA12, PA12,12, PA10,12, PA6,12, PA6,9, PA6,T, PA6,I, PA12,T, PA12,I besonders bevorzugt. Die erfindungsgemäßen Polyamide können die üblichen Zusatzstoffe enthalten wie UV- und Hitzestabilisatoren, Kristallisationsbeschleuniger, Weichmacher, Flammenschutzmittel, Gleitmittel, anorganische Füllstoffe und Additive, welche die elektrische Leitfähigkeit erhöhen. In speziellen Ausführungsformen kann die äußere Schutzschicht aus Polyethylenterephthalat oder die innere Schutzschicht aus Polyolefin, bevorzugt aus mit funktionellen Gruppen modifiziertem Polyolefin, bestehen.

Die erfindungsgemäßen Mehrschicht-Schlauch- oder Rohrleitungen zeichnen sich in vorteilhafter Weise aus durch

- die besonders gute Verarbeitbarkeit der Polyester und speziell des Polybutylenterephthalats zur Barrierschicht
- die gegenüber den zur Zeit üblichen Motor-Kraftstoffen besonders gute Sperrwirkung der Polyester und besonders des Polybutylenterephthalats, die den Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren überlegen ist bei gleichzeitig geringeren Rohstoffkosten.

Speziell für alkoholhaltige Benzine werden deutlich niedrigere Permeationswerte gefunden als bei Mehrschichtrohren, welche als Barrierschicht Polyvinylalkohol enthalten. Die erfindungsgemäßen Leitungen sind chemisch beständig gegen die gängigen Treibstoffe, Motoröle, im Automobilbereich verwendeten Säuren und gegen Streusalze, speziell Zinkchlorid.

Die erfindungsgemäßen Schlauch- und Rohrleitungen widerstehen Oxidationsprozessen durch aggressive Kraftstoffe (sourgas) und sind beständig gegen erhöhte Temperatur und Bestrahlung. Auch bei tiefen Temperaturen besitzen sie eine gute Schlagzähigkeit, so daß der Schlagtest nach SAE J 844 bei -40°C bestanden wird.

Der erreichte Berstdruck entspricht ebenfalls den für Benzinleitungen gültigen Normen. Die Leitungen lassen sich durch Wärmeeinwirkung verformen, wodurch auch komplizierte geometrische Anordnungen leicht zugänglich sind.

Beispiele für Ausführungsvarianten mit Schichtaufbau von innen nach außen sind:

PA/PU/PBT
PA/PU/PBT/PU/PA
PBT/PU/PA
PO/PO gepfropft /PA/PU/PBT
PO/PBT
PO/PBT/PU/PA

Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Schlauch- oder Rohrleitungen sind z. B. 3- oder 5-Schichtleitungen, die eine innere und/oder äußere Schutzschicht aus Polyamid, bevorzugt PA12, und eine Barrierschicht aus Polybutylenterephthalat haben, und zu jeder Polyamidschicht eine Haftvermittlerschicht, bevorzugt aus Polyurethan aufweisen.

In vorteilhaften Ausführungsformen ist die Barrierschicht wegen ihrer Sperrwirkung gegen die einzelnen Kraftstoff-Komponenten als Innenschicht ausgeführt.

Die Schichtdicke der erfindungsgemäßen Schlauch- oder Rohrleitung ist unkritisch. Bevorzugt sind

Schutzschichten von 0,2 – 0,6 mm,
Barrierschichten von 0,2 – 0,7 mm,
Haftvermittlerschichten von 0,05 – 0,3 mm.

Besonders vorteilhaft ist, daß die Barrierschicht ohne Komplikation in Herstellung und Gebrauch bis 2,0 mm

Dicke ausgeführt sein kann. Von besonderem Vorteil ist jedoch grundsätzlich, daß die erfindungsgemäßen Schlauch- oder Rohrleitung aufgrund der verbesserten Barrierewirkung mit dünneren Wandstärken und damit kostensparender hergestellt werden können, als die Leitungen nach dem zitierten Stand der Technik.

Es ist auch möglich, die Wandung der Schlauch- oder Rohrleitung mit einer ring- oder spiralförmigen Wellung zu versehen, die Schutzschichten antistatisch, schlagzäh oder mit Weichmachern oder anderen Additiven nach dem Stand der Technik zu modifizieren bzw. durch Zugabe von Glasfaser längenstabil zu machen.

Definition der in den Beispielen und Tests eingesetzten Materialien

10	Polybutylenterephthalat	XE 3060 (EMS-Chemie AG)
	Polyesterurethan	Desmopan 588 (Bayer AG)
	Weichgemachtes PA12	Grilamid L25W40X (Ems-Chemie AG)
	Weichgemachtes PA 6	Grilon R47HW (Ems-Chemie AG)
	Polyvinylalkohol	Eval EC-F
15	Haftvermittler PP, MSA gepfropft	XE 3153 (Ems-Chemie AG)
	PP	Novalen 1300E
	LDPE	Dow 150
	L25	Grilamid PA12 natur
20	PA6	Grilon F40 natur
	MXDA, 6	Mitsubishi

Die Permeationsmessungen wurden mit einer dynamischen Meßanordnung bei 60°C und 4 bar durchgeführt. Als Testbenzine für einzelne Polymer-Typen wurden die Kraftstoffe FAM A, nach DIN 51 604 A, ein Gemisch aus 50 Gew.-% Toluol, 30 Gew.-% Isooctan, 15 Gew.-% Diisobutan und 5 Gew.-% Methanol, FAM A mit 35 Gew.-% Methanol bzw. Methanol eingesetzt. Als Testbenzine für Rohre gemäß den Beispielen wurden FAM 15, nach DIN 51 604 B, ein Gemisch aus 42,25% Toluol, 25,35% Isooctan, 12,68% Diisobutan, 4,23% Ethanol, 15% Methanol und 0,5% Wasser, sowie Haltermann-Normbenzin mit 35% Methanol benutzt. Ihre Resultate nach 24 Stunden in g/m² belegen eindrücklich die Überlegenheit von Polyester am Beispiel Polybutylenterephthalat vom Typ XE 3060:

Fig. 1 Permeationswerte von FAM A in verschiedenen Polymeren,

Fig. 2 Permeationswerte von FAM A und 35 Vol.-% Methanol in verschiedenen Polymeren,

Fig. 3 Permeationswerte von Methanol in verschiedenen Polymeren.

Beispiel 1

Innenschicht 0,6 mm XE 3060, Mittelschicht 0,1 mm DESMOPAN 588 und Außenschicht 0,3 mm L25W40X (PA12). Der Gesamtrohrdurchmesser beträgt 8 mm.

Beispiel 2

Innenschicht 0,3 mm L25W40X (PA12), Mittelschicht, 0,1 mm DESMOPAN 588 und Außenschicht 0,6 mm XE 3060. Der Gesamtdurchmesser beträgt 8 mm.

Vergleichsbeispiel 1

Monorohr aus L25W40X (PA12) 8 × 1 mm.

Vergleichsbeispiel 2: (DE 35 10 395)

5-Schichtrohr 8 × 1 mm (Schichten sind von innen nach außen angegeben): 0,45 mm R47HW (PA6), 0,15 mm EVAL EC-F, 0,05 mm R47HW, 0,05 mm XE 3153 und 0,3 mm L25W40X (PA12).

Vergleichsbeispiel 3

Monorohr aus XE 3060 (PBT) 8 × 1 mm.

Der Vergleich der Permeationswerte der erfindungsgemäßen Rohre mit solchen zur Zeit in Kraftfahrzeugen eingesetzten ist der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

	PERMEATION [g/m ² *h] FAM 15	PERMEATION [g/m ² *h] HALTERMANN/35 MECH
Beispiel 1		1.1
Beispiel 2		2.2
Vergleichsbeispiel 1		16.4
Vergleichsbeispiel 2	5,1	6,2
Vergleichsbeispiel 3	0,8	1.4

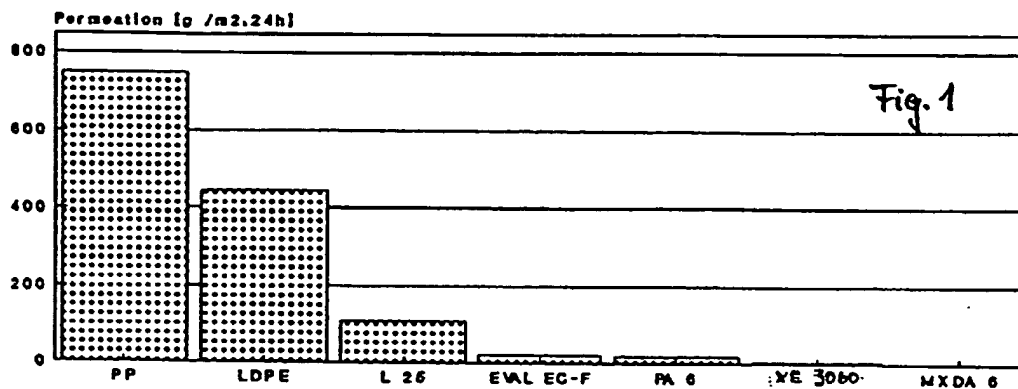
Patentansprüche

1. Mehrschicht-Polymer-Schlauch- oder Rohrleitung mit Barrierewirkung, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Barrierschicht aus Polyester enthält.
2. Mehrschicht-Polymer-Schlauch- oder Rohrleitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester ausgewählt ist aus der Gruppe Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyethylen-naphthalat.
3. Mehrschicht-Polymer-Schlauch- oder Rohrleitung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Schutzschicht aus Polyamid enthält.
4. Mehrschicht-Polymer-Schlauch- oder Rohrleitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Haftvermittlerschicht enthält.
5. Mehrschicht-Polymer-Schlauch- oder Rohrleitung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftvermittlerschicht ein Polymeres, ausgewählt aus der Gruppe Polyurethane, Polyamidelastomere oder funktionalisierte Homo- oder Copolyolefine ist.
6. Mehrschicht-Polymer-Schlauch- oder Rohrleitung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan ein Polyetherurethan oder ein Polyesterurethan ist.
7. Mehrschicht-Polymer-Schlauch- oder Rohrleitung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid ausgewählt ist aus der Gruppe PA6, PA11, PA12, PA12,12, PA10,12, PA6,12, PA6,9, PA6,T, PA6,I, PA12,T, PA12,I und deren Gemische.
8. Mehrschicht-Polymer-Schlauch- oder Rohrleitung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamidelastomer ausgewählt ist aus der Gruppe Polyetherpolyamid, Polyetheresterpolyamid oder Polyetheresterpolyetherpolyamid.
9. Mehrschicht-Polymer-Schlauch- oder Rohrleitung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das funktionalisierte Homo- oder Copolyolefin mit Maleinsäureanhydrid, Dibutylmaleat oder Acrylsäure gepfropft oder mit Epoxidgruppen versehen ist.
10. Mehrschicht-Polymer-Schlauch- oder Rohrleitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Barrierschicht die Innenschicht darstellt.
11. Mehrschicht-Polymer-Schlauch- oder Rohrleitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine innere oder eine äußere Schutzschicht aus Polyamid, mindestens eine Barrierschicht aus Polybutylenterephthalat und mindestens eine Haftschrift zwischen Polyethylenterephthalat und Polyamid enthält.
12. Mehrschicht-Polymer-Schlauch- oder Rohrleitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine 3-Schicht-Leitung aus einer Polybutylenterephthalatschicht und einer Polyamidschicht mit einer dazwischenliegenden Haftvermittlerschicht ist.
13. Mehrschicht-Polymer-Schlauch- oder Rohrleitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine 5-Schicht-Leitung mit einer Innenschicht und einer Außenschicht aus Polyamid und einer zwischen zwei Haftvermittlerschichten liegenden Barrierschicht aus Polybutylenterephthalat ist.

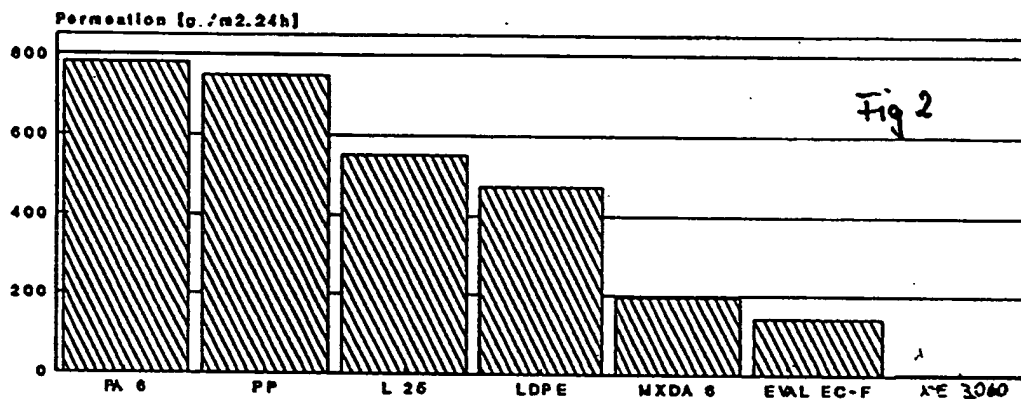
Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

Permeationsvergleich einzelner Kraftstoff-Bestandteile und ihres Gemischs

FAM A Kraftstoff



FAM A mit 35 % Methanol



Methanol

